



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941159 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201710175147.8

(22)申请日 2017.03.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941159 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园1号

(72)发明人 张利锋 贺文杰 郭守武

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 徐文权

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 104692462 A,2015.06.10,

Yidong Zhang,et al..“MoO₂@Cu@C

Composites Prepared by Using Polyoxometalates@Metal-Organic Frameworks as Template for All-Solid-State Flexible Supercapacitor”.《Electrochimica Acta》.2015,第188卷第490-498页.

Lei Guo,et al..“Standing carbon-coated molybdenum dioxide nanosheets on graphene: morphology evolution and lithium ion storage properties”.《J. Mater. Chem. A》.2015,第3卷(第8期),第4706-4715页.

Yu Zhou,et al..“Carbon-coated MoO₂ dispersed in three-dimensional graphene aerogel for lithium-ion battery”.《Electrochimica Acta》.2015,第174卷第8-14页.

审查员 尹婕

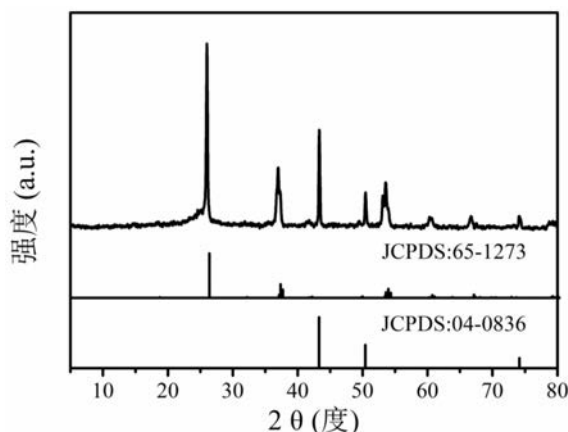
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种铜二氧化钼石墨烯复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种以石墨烯为基体采用热解工艺制备铜掺氧化钼复合材料作为锂电池负极材料的制备方法。将水热法制备出的钼酸铜与氧化石墨烯按一定比例分散在水溶液中,搅拌、超声数小时,产物旋蒸、干燥,之后在氩气气氛下煅烧。本发明制备方法简单,原料易得,产物用作锂离子电池负极材料的电化学活性良好,首次库伦效率达到94%,充放电循环65次放电比容量达到804mAh/g,且库伦效率为99%。



1. 一种铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将四水钼酸铵和二水醋酸铜按照 (1~3):1 的摩尔比加入到 40mL、浓度为 0.001~0.005mol/L 的氢氧化钠水溶液中,水热反应后,再进行离心、洗涤以及干燥处理,得到产物 A,所述产物 A 为钼酸铜纳米颗粒;水热反应的温度为 120~160℃,反应时间为 3~5h;

2) 配制浓度为 0.5~1mol/L 的氧化石墨烯水溶液;

3) 将产物 A 和氧化石墨烯水溶液均匀混合,并搅拌、超声处理至混合均匀,再对产物进行旋蒸、干燥处理,得到产物 B;产物 A 和氧化石墨烯的质量比为 20: (1~20)

4) 将产物 B 在氩气气氛下煅烧,得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 3) 中,超声处理 0.5~1h。

3. 根据权利要求 1 所述的铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 3) 中,在 60~80℃ 的温度下旋蒸、干燥处理。

4. 根据权利要求 1 所述的铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 4) 中,煅烧温度为 500~800℃。

5. 根据权利要求 1 所述的铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 4) 中,煅烧时间为 1~2h。

6. 一种采用权利要求 1-5 任意一项所述方法制备的铜二氧化钼石墨烯复合材料。

7. 一种采用权利要求 1-5 任意一项所述方法制备的铜二氧化钼石墨烯复合材料,其特征在于,作为锂离子电池负极材料的应用。

8. 根据权利要求 7 所述的铜二氧化钼石墨烯复合材料,其特征在于,锂离子电池负极材料的首次库伦效率为 94%,可逆比容量大于等于 800mAh/g,充放电循环次数大于等于 64 次。

一种铜二氧化钼石墨烯复合材料及其制备方法和应用

【技术领域】

[0001] 本发明属于无机材料和能源材料的交叉技术领域,涉及一种铜二氧化钼石墨烯复合材料及其制备方法和应用。

【背景技术】

[0002] 纳米复合材料是随着材料科学的发展而出现的一种新型材料,它是由两种或两种以上性质不同的材料,通过各种工艺方法组合而成的一种多相固体材料。在锂离子电池负极材料的研究中,由于过渡金属氧化物具有良好的电化学活性,价格低廉,资源丰富,环境友好,是一种理想的锂离子电池负极材料。而碳材料和各种金属氧化物的结合可以进一步提高复合电极材料的比容量、循环性能等电化学活性。

[0003] 石墨烯复合材料由于其特殊的性能,使其在催化、吸附、电磁、传感器、能量储存等领域引起了人们越来越大的关注。如中国发明专利CN105633344A公开了通过压滤挤出法制备二硫化钼纳米片或纳米纤维与碳纳米管或石墨烯复合的柔性锂离子电池薄膜负极材料的方法,该方法简单易行,但原材料要求高,石墨烯为单层纳米片、二硫化钼为1~5层纳米片、纳米纤维为含有羧基、氨基、肽基或醛基等基团的改性纳米纤维,不利于工业化大量生产。此外,中国专利CN104617270A公开了一种球形中空钛酸锂石墨烯复合材料作为锂电池负极材料的制备方法,该发明采用模板法和氢氧化锂腐蚀制备球形中空结构的钛酸锂石墨烯复合材料。复合材料的中空结构极大地改善了电池充放电性能,但实验制备过程中需要精确控制反应条件,因此该方法在高效制备等方面仍具有技术提升空间。

[0004] 目前,铜二氧化钼石墨烯复合材料并未有大范围报道,且在锂离子电池中的应用更鲜有人报道。如中国发明专利CN105609731A公开了氟化铜三氧化钼石墨烯复合材料及电极的制备方法。在惰性保护气体下,通过球磨法制备氟化铜三氧化钼石墨烯复合材料。该发明不需要特殊的反应仪器,制备成本低廉,但物料损失较大,且电化学性能仍有很大的改善空间。

【发明内容】

[0005] 本发明目的是在于解决上述现有技术中的问题,提供一种铜二氧化钼石墨烯复合材料及其制备方法和应用,所制备的复合材料克服了单一材料可逆容量低、循环稳定性差等问题,具有高的储锂容量和良好的库伦效率,且本发明制备工艺简单,成本低廉,环境友好,为其实际应用提供了便利条件。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 一种铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将四水钼酸铵和二水醋酸铜按照(1~3):1的摩尔比加入到40mL、浓度为0.001~0.005mol/L的氢氧化钠水溶液中,水热反应后,再进行离心、洗涤以及干燥处理,得到钼酸铜纳米颗粒,得到产物A;

[0009] 2) 配制浓度为0.5~1mol/L的氧化石墨烯水溶液;

[0010] 3) 将产物A和氧化石墨烯水溶液均匀混合,并搅拌、超声处理至混合均匀,再对产物进行旋蒸、干燥处理,得到产物B;

[0011] 4) 将产物B在氩气气氛下煅烧,得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0012] 本发明进一步的改进在于:

[0013] 步骤1) 中,水热反应的温度为120~160℃,反应时间为3~5h。

[0014] 产物A和氧化石墨烯的质量比为20:(1~20)。

[0015] 步骤3) 中,超声处理0.5~1h。

[0016] 步骤3) 中,在60~80℃的温度下旋蒸、干燥处理。

[0017] 步骤4) 中,煅烧温度为500~800℃。

[0018] 步骤4) 中,煅烧时间为1~2h。

[0019] 一种铜二氧化钼石墨烯复合材料,由摩尔比为(1~3):1的四水钼酸铵和二水醋酸铜制成。

[0020] 铜二氧化钼石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料的应用。锂离子电池负极材料的首次库伦效率为94%,可逆比容量大于等于800mAh/g,充放电循环次数大于等于64次。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0022] 本发明提供的制备方法操作简便,可重复性强,成本低,对环境无污染,适合工业化规模生产,制备出的铜二氧化钼石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料,具有高的储锂容量和良好的库伦效率,首次库伦效率达到94%。图3所示,图3为铜二氧化钼石墨烯复合材料恒电流充放电图,在0.1A/g电流密度下,经过65次循环,其放电比容量为804mAh/g,库伦效率为99%,说明所制备的铜二氧化钼石墨烯复合材料具有良好的电化学活性。

【附图说明】

[0023] 图1为铜二氧化钼石墨烯复合材料扫描电镜图;

[0024] 图2为铜二氧化钼石墨烯复合材料XRD图(MoO₂:JCPDS:65-1273;Cu:JCPDS:04-0836);

[0025] 图3为铜二氧化钼石墨烯复合材料恒电流充放电图。

【具体实施方式】

[0026] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0027] 参见图1-3,本发明铜二氧化钼石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 1) 将四水钼酸铵和二水醋酸铜按照(1~3):1的摩尔比加入到浓度为0.001~0.005mol/L的氢氧化钠水溶液中,在120~160℃的温度下水热反应3~5h,再进行离心、洗涤以及干燥处理,得到钼酸铜纳米颗粒,得到产物A;

[0029] 2) 配制浓度为0.5~1mol/L的氧化石墨烯水溶液;

[0030] 3) 将产物A和氧化石墨烯水溶液按照20:(1~20)的质量比均匀混合,并搅拌、超声处理0.5~1h至混合均匀,再在60~80℃的温度下对产物进行旋蒸、干燥处理,得到产物B;

[0031] 4) 将产物B在500~800℃的氩气气氛下煅烧1~2h,得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0032] 本发明制备的铜二氧化钼石墨烯复合材料可作为锂离子电池负极材料,其首次库

伦效率为94%，可逆比容量大于等于800mAh/g，充放电循环次数大于等于64次。

[0033] 实施例1：

[0034] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比1:1溶于40mL、0.001摩尔/升氢氧化钠水溶液，120℃下水热反应3小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0035] 2) 配制浓度为0.5摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0036] 3) 取A和质量比为1:1组分B均匀混合，搅拌、超声0.5小时，产物60℃旋蒸、干燥。

[0037] 4) 将产物在氩气气氛下500℃煅烧1小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0038] 实施例2：

[0039] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比1:1溶于40mL、0.005摩尔/升氢氧化钠水溶液，140℃下水热反应3小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0040] 2) 配制浓度为1摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0041] 3) 取A和质量比为2:1组分B均匀混合，搅拌、超声0.5小时，产物80℃旋蒸、干燥。

[0042] 4) 将产物在氩气气氛下800℃煅烧2小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0043] 实施例3：

[0044] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比2:1溶于40mL、0.001摩尔/升氢氧化钠水溶液，160℃下水热反应5小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0045] 2) 配制浓度为0.5摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0046] 3) 取A和质量比为5:1组分B均匀混合，搅拌、超声0.5小时，产物80℃旋蒸、干燥。

[0047] 4) 将产物在氩气气氛下700℃煅烧1小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0048] 实施例4：

[0049] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比1:1溶于40mL、0.005摩尔/升氢氧化钠水溶液，120℃下水热反应5小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0050] 2) 配制浓度为0.7摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0051] 3) 取A和质量比为10:1组分B均匀混合，搅拌、超声1小时，产物70℃旋蒸、干燥。

[0052] 4) 将产物在氩气气氛下500℃煅烧1小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0053] 实施例5：

[0054] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比1:1溶于40mL、0.001摩尔/升氢氧化钠水溶液，140℃下水热反应4小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0055] 2) 配制浓度为1摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0056] 3) 取A和质量比为5%组分B均匀混合，搅拌、超声1小时，产物75℃旋蒸、干燥。

[0057] 4) 将产物在氩气气氛下600℃煅烧2小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0058] 实施例6

[0059] 1) 四水钼酸铵和二水醋酸铜按照摩尔比3:1溶于40mL、0.003摩尔/升氢氧化钠水溶液，130℃下水热反应4小时，产物离心、洗涤、干燥，得到产物A；

[0060] 2) 配制浓度为0.8摩尔/升的氧化石墨烯水溶液，得到产物B；

[0061] 3) 取A和质量比为20:1组分B均匀混合，搅拌、超声0.8小时，产物60℃旋蒸、干燥。

[0062] 4) 将产物在氩气气氛下700℃煅烧1.5小时，得到铜二氧化钼石墨烯复合材料。

[0063] 以上内容仅为说明本发明的技术思想，不能以此限定本发明的保护范围，凡是按照本发明提出的技术思想，在技术方案基础上所做的任何改动，均落入本发明权利要求书

的保护范围之内。

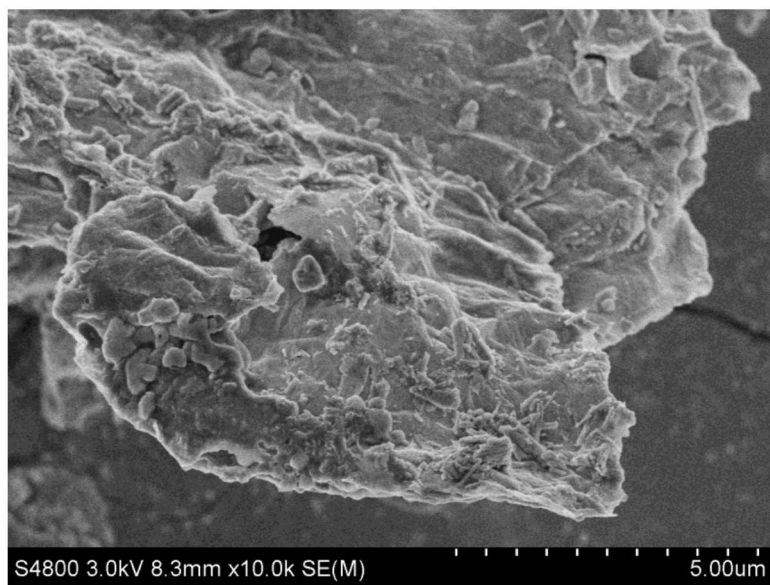


图1

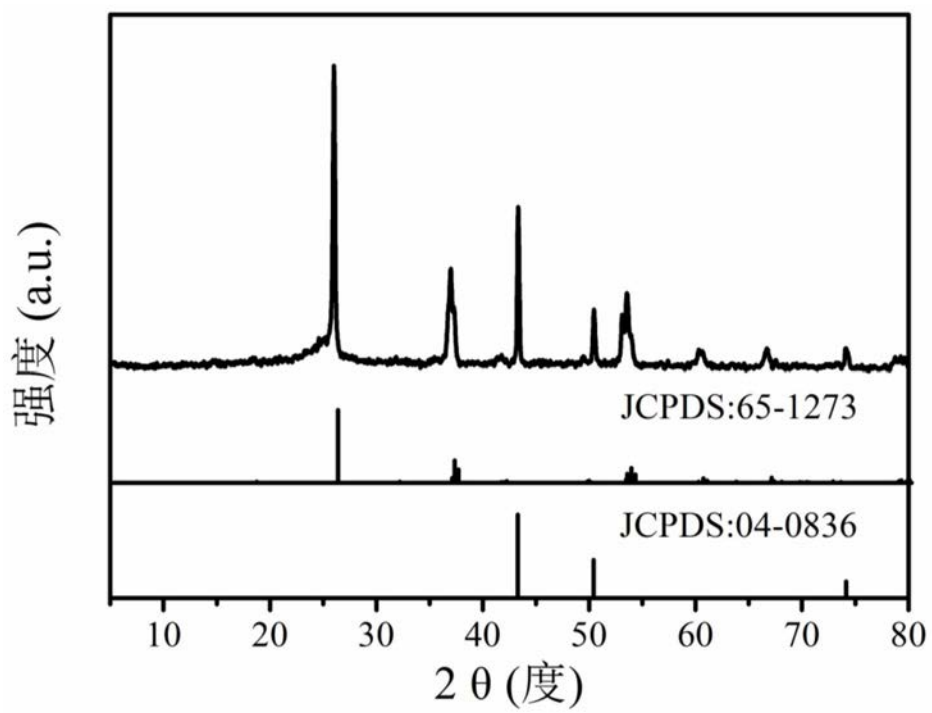


图2

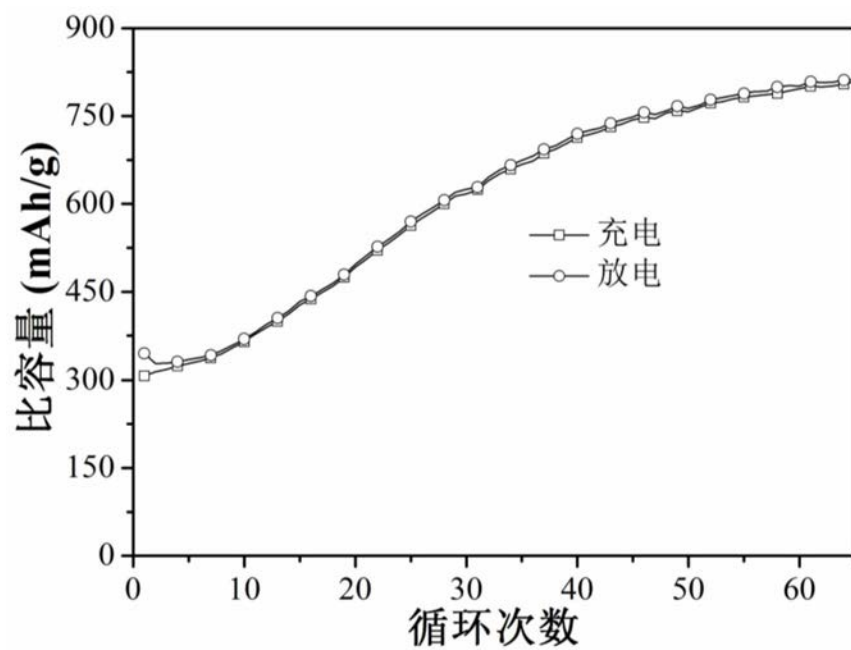


图3